

**\* NOTICES \***

JPO and NCIP I are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The ceramic heater characterized by the above-mentioned heating element pattern consisting of a refractory metal containing 10% of the weight or more of a rhenium (Re) in the ceramic heater which laid the heating element pattern of a refractory metal underground into the ceramic sintered compact which uses an alumina as a principal component.

[Claim 2] The ceramic heater according to claim 1 which a heating element pattern becomes from the refractory metal containing the rhenium (Re) exceeding 30 % of the weight.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the ceramic heater suitable for being continuously used at an elevated temperature for a long period of time the ceramic heater which laid the heating element pattern of a refractory metal underground into the ceramic sintered compact, especially for [ which an internal combustion engine's exhaust pipe is equipped with, and detect the oxygen density in exhaust gas ] heating of an oxygen sensor.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, the laminating of the heating element pattern formed for example, by the paste print processes of the alumina base material which is not calcinated [ the ] and a refractory metal (W), for example, a tungsten, and the green sheet of an alumina is carried out in the sequence, using an alumina (aluminum 2O3) as a ceramic base material, and the ceramic heater which it really comes to calcinate is known. In this case, a green sheet serves as a protective layer of an exoergic pattern after baking. [0003] However, a crack occurs in a protective layer, in being the worst, it collapses, and it has the problem to which a heater life falls while resistance of a heating element increases and a heating element disconnects this kind of ceramic heater, when it is used for heating of the oxygen sensor exposed to an elevated temperature for a long period of time. In this case, near [ near the cathode of a heating element in appearance ] the exoergic section became blackish, and the so-called black-ized phenomenon is produced.

[0004] For this reason, although maintaining an endurance life by detecting a service condition, and energizing only when required is performed, the new life fall cause by failure of a detection means etc. is produced, and it cannot become a fundamental solution except that the detection means and the energization control means are needed separately and equipment is complicated.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] In this invention, external grant of a means was not needed separately but it aimed at offering the ceramic heater which can protract a heater life by amelioration of the ceramic heater itself.

[0006] this invention person analyzed the ceramic heater degradation factor when standing on such a standpoint and being first used under an elevated temperature, and considered the mechanism of the open-circuit phenomenon of a ceramic heater conventionally. The

result is as follows as already indicated by JP,1-225087,A.

[0007] First, the result of EPMA (elemental analysis) about the condition after open-circuit generating of a ceramic heater is conventionally shown in drawing 4 (A) and (B) typically. Moreover, a ceramic heater is energized by carrying out continuation impression by direct-current 17V among a 1000-degree C atmospheric-air ambient atmosphere, and the result of having investigated the resistance value change of a heating element is shown in drawing 5. Phenomenon \*\*, \*\*, and \*\* of a degree were accepted from these results.

\*\* The part of the exoergic section of a cathode side near the cathode of a heating element, i.e., the 1st pattern, (PN1) should be changing from white (usual color of an alumina) black locally.

\*\* The part of the exoergic section of an anode plate side near the anode plate of a heating element, i.e., the 1st pattern, (PP1) has produced the crack locally.

\*\* Resistance of the 1st pattern (PP1) section of an anode plate side of a heating element should be increasing remarkably as compared with the 2nd and 3rd pattern section of an anode plate side.

[0008] The theoretical consideration for solving the above-mentioned phenomenon is as follows. The metallic oxide of the versatility [ base material / which constitutes a ceramic heater / alumina ] as a sintering promotion component besides the alumina as a principal component contains, and is sintered, and these metallic oxides exist as a glass phase of an alumina grain boundary in a sintered compact. If the galvanization of such a ceramic heater is carried out under an elevated temperature, while the magnesium (Mg) and the calcium (calcium) atom which exist in a glass phase will serve as a cation and will move to a cathode side, in order that the oxygen (O) atom which exists near this component may maintain electrical neutrality, it becomes oxygen ion and moves to an anode plate side. Therefore, magnesium and a calcium component deposit near a cathode terminal as a simple substance or an oxide, and black-ization of the part is brought about. That is, it is thought that the flux component in the glass phase of an alumina grain boundary receives electrolysis by direct-current impression [phenomenon \*\*]. Moreover, a heating element ingredient, for example, a tungsten, oxidizes with the oxygen ion which moved to the anode plate side, and the resistance of the part is increased [phenomenon \*\*]. Moreover, by this oxidation reaction, in volume expansion, while producing an open circuit in a lifting and a heating element, stress joins a protective layer, and a heating element produces a crack [phenomenon \*\*]. In addition, for the oxidized heating element ingredient, that part is a protective layer and [phenomenon \*\*] which it moves [ \*\* ] to the external world further and increases the resistance of a heating element also in this semantics by diffusion. Then, if such a ceramic heater continues being exposed to an elevated temperature, by the open air oxygen which invaded from the crack of a protective layer, a heating element ingredient will oxidize explosively and much more volume expansion will be resulted in a lifting, exfoliation of a protective layer, and collapse.

[0009] That is, it came to be thought that the main point of the open-circuit mechanism of a heating element is for a heating element ingredient (W), for example, a tungsten, to oxidize by migration by the side of the high potential of oxygen ion.

[0010]

[Means for Solving the Problem] That is, based on the consideration result of the

mechanism of the above-mentioned heater open circuit, this invention person etc. hit on an idea of adding the rhenium which was moreover excellent in oxidation resistance with the refractory metal to a heating element so that he may control effectively oxidation of a heating element ingredient, for example, a tungsten. In addition, addition of the rhenium to a tungsten is previously set to JP,63-35895,B. Although the technique of adjusting the specific resistance of exotherm in the increment direction, and raising the exoergic effectiveness of a glow plug by adding a rhenium five to 30% of the weight to the exotherm of the refractory metal inside a ceramic glow plug is indicated When this invention person etc. repeats research and the addition of a rhenium is 10 % of the weight or more so that he may achieve the improvement in a life of the ceramic heater which uses an alumina as a principal component paying attention to the oxidation resistance which was excellent in the rhenium, The life of the above-mentioned ceramic heater improved remarkably, and it found out that it was moreover satisfied also about a heat-resistant impact.

[0011] That is, this invention is a ceramic heater characterized by a heating element pattern containing 10% of the weight or more of a rhenium in the ceramic heater which laid the exoergic pattern of a refractory metal underground into the ceramic sintered compact which uses an alumina as a principal component.

[0012] This invention may make it put side by side out of a heater element, as long as it has the description, other elements, for example, sensor component element.

[0013] The alumina as a principal component is desirable in order that that they are 10 micrometers or less of diameters of average crystal grain and 94% or more of relative theoretical density may consider as the elevated-temperature high intensity ingredient excellent in the heat-conduction property.

[0014] As the configuration, the thing of a cylinder, tabular, and tubular \*\*\*\*\* can be used for the base material which can be preferably used in the ceramic heater of this invention according to a heated object, for example, the situation of a sensor, and elevated-temperature high intensity ceramics, such as alumina similar ceramics, such as a mullite besides an alumina and a spinel, can be used for it as the quality of the material. Moreover, the green sheet of the ceramic which uses as a principal component the alumina which can be used preferably [ when a base material is used ] is carried out arrangement and a laminating so that a pattern may be included, it raises the junction nature of a base material and a pattern, and protects the pattern of a refractory metal under hot environments.

[0015] A heating element pattern constitutes a rhenium (Re) from a refractory metal ingredient with which 10 % of the weight or more is contained, and the remainder consists of refractory metals, such as a tungsten (W) and molybdenum (Mo), substantially, or a refractory metal ingredient which consists of a rhenium substantially according to this invention. In addition, unless it has a bad influence on a resistive characteristic, an oxide etc. is made to exist a little and a peach is good. Although connection between the exoergic section of high resistance and a power source is presented with a heating element pattern, and it consists of a connection which is formed in wide rather than the exoergic section, and is comparatively made into low resistance here in many cases and the exoergic section is formed in predetermined magnitude and a configuration according to

the situation of heated objects, such as a sensor, the distinction with the exoergic section and connection is not strict here. In addition, in this invention, even if the temperature by the side of the terminal of the heating element patterns replaces and forms with refractory metal ingredients, such as an ingredient which is different from the refractory metal ingredient of the exoergic section of a heating element pattern in the refractory metal ingredient of the part kept comparatively low to stability, for example, the tungsten which does not contain a rhenium, it does not interfere.

[0016] It will be as follows if it illustrates about a process. What carried out wet blending of the powder which consists of a principal component alumina as a raw material is prepared. In order to consider as a precise elevated-temperature high intensity object, as powder, the high grade powder of 90% or more of purity is used, and the particle size is set to 2 micrometers or less. In addition, a sintering promotion component ( $\text{SiO}_2$ ), i.e., a silica, a magnesia ( $\text{MgO}$ ), calcia ( $\text{CaO}$ ), beryllia ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ), etc. may be blended in a baking process as an oxide, as a result the thing which can serve as the predetermined network structure, for example, a hydroxide, and salts (for example, carbonate etc.).

[0017] Shaping of combination powder can be performed by various approaches, such as pressing (for example, \*\*\*\*\* shaping, doctor blade shaping) and extrusion molding. A predetermined solvent, a predetermined binder, etc. are blended timely in shaping.

[0018] Although formation of a heating element pattern can take various means, such as plating, the gaseous-phase depositing method, for example, sputtering, and vacuum evaporation, especially, it carries out printing formation of the metal paste by screen-stencil on the 1st green sheet at the thick-film pattern of a predetermined configuration, sticks the 2nd green sheet to the pattern printing side side of this green sheet by pressure in piles, and covers a heating element pattern. pattern covering and the layered product of the above when using a base -- with, it is good to make it present junction into a base material ingredient. It is because there is a possibility of mutual adhesion becoming inadequate and causing the cause of oxidation of a heating element component based on pore generating (cause of an open circuit) when a pattern is joined to a direct base material.

[0019] As for sintering, it is desirable to carry out coincidence baking in order to raise a base material and the mutual adhesion of each class. As the sintering approach, various things, such as mold pressurization (H.P., HIP) sintering, ambient atmosphere pressure sintering, and reaction sintering, can be adopted, and the sintering temperature is good to choose from the range of 1450-1600 degrees C. Ambient atmospheres may be any of inert gas (for example, Ar and  $\text{N}_2$ ), an oxidizing atmosphere (for example, atmospheric air), and reducing atmosphere (for example,  $\text{H}_2$ ).

[0020] In this way, the obtained ceramic heater carries out metallizing processing of near the end which the connection of the heating element pattern exposes, forms the terminal section, and enables it to connect the lead wire from a power source for example, by low attachment.

[0021] Especially the ceramic heater of this invention is suitable as a heater for heating an internal combustion engine's oxygen sensor for Air Fuel Ratio Control used under an elevated temperature for a long period of time. In this case, as for a ceramic heater, it is needless to say that it forms in the shape of a rod, and you may insert into the centrum of

a test tube mold solid electrolyte oxygen sensor component, it may form in tabular, and you may attach to a tabular oxygen sensor component, and a sensor component may be incorporated and used for between in a ceramic heater (for example, a base material and a green sheet).

[0022]

[Function] The rhenium added by the heating element pattern of a ceramic heater While raising notably the life of the ceramic heater which controls notably oxidation of the refractory metal by the mechanism as above-mentioned, and is put to high temperature for a long period of time The coefficient of thermal expansion is a tungsten:  $4.8 \times 10^{-6}/\text{degree-C}$  rhenium, when a tungsten is taken for an example. : Compared with  $7.2 \times 10^{-6}/\text{degree C}$  and a tungsten, are large. The coefficient of thermal expansion of the alumina which is a base material: Since it is close to  $7.8 \times 10^{-6}/\text{degree C}$ , there is little generating of the stress by the cubical-expansion difference, and it is hard to generate a crack.

[0023]

[Example] Hereafter, the example of this invention is explained with reference to drawing 1 , drawing 2 , and drawing 3 R> 3.

(a) Dehydration desiccation was carried out, after it blended the calcia powder of the mean particle diameter of 2 micrometers, the silica powder of 98% of purity, the mean particle diameter of 2 micrometers, the magnesia powder of 90% of purity, the mean particle diameter of 2 micrometers, and 93% of purity at a rate of 97.2:2.5:0.1:0.1 and it carried out wet blending with the ball mill for 20 to 60 hours as the mixed mean particle diameter of 1.5 micrometers of raw material powder, the alumina powder of 99.9% of purity, and a sintering accelerator.

[0024] (b) 10% of water was added and kneaded MAKUSERON (trade name) 15% methyl cellulose 1% to the combination powder obtained with the creation above (a) of a base material. Next, it fabricated by the extrusion method in the shape of a cylinder, and after cutting in a predetermined dimension, temporary quenching was carried out at 1200 degrees C, and the base material 11 with an outer diameter of about 2.3mm was obtained.

[0025] (c) DBP4%, methyl-ethyl-ketone, and toluene 70% was added polyvinyl-butyril 8% to the combination powder obtained with the manufacture above (a) of the 1st green sheet 12, the 2nd green sheet 13, and the heating element pattern 14, and it mixed with the ball mill, and considered as the shape of a slurry. The 1st green sheet 12 with a thickness of 0.2-0.4mm was made with the doctor blade method after reduced pressure degassing. Next, the paste which carried out mixed adjustment of a rhenium and the tungsten at a various rate was screen-stenciled to 10-30 micrometers by thick film printing, and the heating element pattern 14 of a predetermined configuration was formed in the front face of this sheet 12. Furthermore, the 2nd green sheet 13 with a thickness of 0.05mm which it comes to fabricate by the same approach as the 1st green sheet was stuck to this printing front face by pressure. In addition, a through hole 121-121, the terminal strapping section 122-122, and a terminal area 123-123 are formed in the predetermined location of the 1st green sheet 12 by restoration thru/or printing of the above-mentioned paste.

[0026] (d) the combination powder obtained above (a) on the 2nd green sheet side front face of the layered product obtained with the unification above (c) with a base material 11

and the layered product of the 1st green sheet 12, the heating element pattern 14, and the 2nd green sheet 13 -- polyvinyl-butyral 25% and DBP8% and gold [ a butyl rib ] -- the paste which comes to add 30% was applied. Next, as junction to a base material was presented with this spreading side, the green sheet etc. was twisted around the perimeter of a base material 11, and pressurization adhesion was carried out. Next, after carrying out resin omission at 250 degrees C, it calcinated at 1500-1600 degrees C in the hydrogen furnace ambient atmosphere, and the ceramic heater 16 by which unification sintering was carried out was obtained.

[0027] In addition, nickel plating of the terminal area 123-123 of this ceramic heater 16 was carried out, and the lead wire-drawing delivery volume terminal line 15-15 was joined using low material.

[0028] In this way, nine kinds (inside and two kinds are an example of a comparison) which changed variously the content (remainder tungsten) of the rhenium of a pattern metallic material for the manufactured ceramic heater 16 from zero % to 100% were prepared. In addition, the resistance of a pattern was adjusted to about 3.5 ohms (20 degrees C) by mainly adjusting the linear density of the exoergic section of a heating element pattern. Two steps of elevated-temperature durability tests were carried out using these ceramic heaters. The main elevated-temperature durability test as 1st elevated-temperature durability test was carried out by performing continuation energization of direct-current 17V under a 850-degree C atmospheric-air heating ambient atmosphere till 1000 hours, and measuring the rate of a heating element pattern resistance value change in the meantime [(initial resistance of resistance-in durability) the initial resistance of /]. The result is shown in drawing 2 R> 2. It is admitted a passage clear from drawing 2 that the ceramic heater (within the limits of this invention) of the example which contained the rhenium 10% of the weight or more has little aging of resistance notably compared with the thing of the example of a comparison (this invention is out of range).

[0029] The reference-elevated-temperature durability test as 2nd elevated-temperature durability test shows the result of having performed continuation energization of direct-current 17V till 350 hours as a 1000-degree C elevated temperature which expected insurance for the temperature of an atmospheric-air heating ambient atmosphere more, and having conducted the same investigation as the case of the main elevated-temperature durability test, below to drawing 3 . It is admitted by \*\*\*\*\* (ing) 30 % of the weight of rheniums especially a passage clear from drawing 3 that the resistance of a heating element pattern is well stable in addition under a 1000-degree C elevated-temperature ambient atmosphere.

[0030]

[Effect] Since there is little fear of the crack initiation of the ceramic resulting from the differential thermal expansion of the pattern and ceramic containing a heating element pattern, and it excels also in thermal shock nature and the specific resistance of a heating element pattern serves as size even if it can maintain a heating property with them, and it excels in endurance, even if especially the ceramic heater of this invention is put to the bottom of an elevated temperature like the above for a long period of time, and put to a rapid temperature change, the remarkable effectiveness referred to as being able to miniaturize a heater is done so. [ there are few changes in resistance and stable ] It is

useful as a ceramic heater as which a miniaturization and durable stability of the heater for oxygen sensor heating etc. are required especially.

---

[Translation done.]



**\* NOTICES \***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**DESCRIPTION OF DRAWINGS**

---

**[Brief Description of the Drawings]**

**[Drawing 1]** It is the perspective view with which explanation of the manufacture process of the ceramic heater which is the example of this invention is presented.

**[Drawing 2]** It is drawing showing the result of the 1st elevated-temperature durability test (the main elevated-temperature durability test) of the ceramic heater which is the example of this invention with the result of the example of a comparison.

**[Drawing 3]** It is drawing showing the result of the 2nd elevated-temperature durability test (reference-elevated-temperature durability test) of the ceramic heater which is the example of this invention with the result of the example of a comparison.

**[Drawing 4]** It is drawing showing the condition after heating element open-circuit phenomenon generating by the conventional ceramic heater.

**[Drawing 5]** It is drawing showing the resistance value-change situation of a heating element pattern while resulting in heating element open-circuit phenomenon generating by the conventional ceramic heater.

**[Description of Notations]**

14 Heating Element Pattern

16 Ceramic HITA

---

**[Translation done.]**

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-315055

(43)公開日 平成5年(1993)11月26日

|                          |      |           |                         |        |
|--------------------------|------|-----------|-------------------------|--------|
| (51)Int.Cl. <sup>3</sup> | 識別記号 | 庁内整理番号    | F I                     | 技術表示箇所 |
| H 0 5 B 3/14             |      | B 7913-3K |                         |        |
| 3/12                     |      | A 7913-3K |                         |        |
| // G 0 1 N 27/409        |      |           |                         |        |
| H 0 5 B 3/18             |      | 7913-3K   |                         |        |
|                          |      | 7363-2J   |                         |        |
|                          |      |           | G 0 1 N 27/ 58          | B      |
|                          |      |           | 審査請求 未請求 請求項の数 2(全 7 頁) |        |

(21)出願番号 特願平4-333647

(22)出願日 平成4年(1992)11月18日

(31)優先権主張番号 特願平4-86384

(32)優先日 平4(1992)3月9日

(33)優先権主張国 日本(JP)

(71)出願人 000004547

日本特殊陶業株式会社

愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号

(72)発明者 古崎 圭三

愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日

本特殊陶業株式会社内

(72)発明者 川地 良毅

愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日

本特殊陶業株式会社内

(72)発明者 松尾 康司

愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日

本特殊陶業株式会社内

(54)【発明の名称】 セラミックヒータ

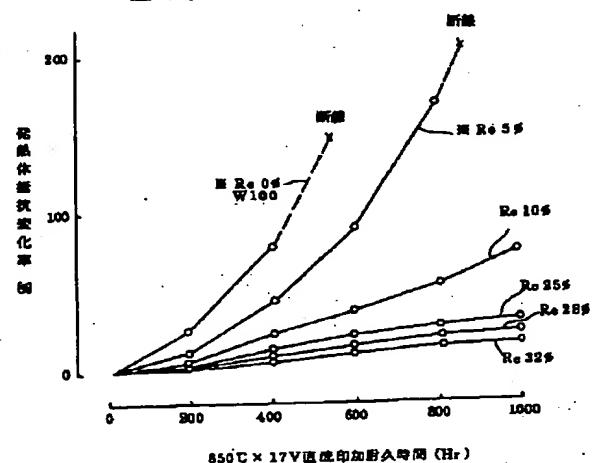
(57)【要約】

【目的】 アルミナを主成分とするセラミック焼結体中に、タングステン(W)等の高融点金属の発熱体パターンを埋設したセラミックヒータにおいて、そのパターン金属材料自体の改良によってパターンの断線現象発生を防止し、寿命の長期化を図る。

【構成】 上記の目的は発熱体パターンを、10重量%以上のレニウム(Re)を含有する高融点金属材料とすることにより達せられる。

【効果】 耐久性の向上が得られるとともに熱膨張差によるセラミックのクラック発生に対しても有利となり、また小型化も可能。酸素センサー用として好適。

(注) 断線は比較例



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルミナを主成分とするセラミック焼結体中に、高融点金属の発熱体パターンを埋設したセラミックヒータにおいて、上記発熱体パターンが10重量%以上のレニウム(Re)を含有する高融点金属からなることを特徴とするセラミックヒータ。

【請求項2】 発熱体パターンが30重量%を超えるレニウム(Re)を含有する高融点金属からなる請求項1記載のセラミックヒータ。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、セラミック焼結体中に高融点金属の発熱体パターンを埋設したセラミックヒータ、特に内燃機関の排気管に装着され排気ガス中酸素濃度を検出する酸素センサの加熱用等の、長期間連続して高温で使用されるのに適したセラミックヒータに関する。

【0002】

【従来の技術】従来、セラミック基材としてアルミナ(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)を用い、その未焼成のアルミナ基材、高融点金属例えばタングステン(W)の、例えばベニス印刷法で形成した発熱体パターン、およびアルミナのグリーンシートがその順序で積層され、一体焼成してなるセラミックヒータが知られている。この場合、グリーンシートは焼成後において発熱パターンの保護層となる。

【0003】しかし、この種のセラミックヒータは高温に長期間晒される酸素センサの加熱に使用した場合、発熱体の抵抗が増大して発熱体が断線すると共に、保護層にクラックが発生し、最悪の場合にはそれが崩壊し、ヒータ寿命が低下する問題を有する。この場合、外観的には発熱体の陰極に近い発熱部付近が黒ずみ、いわゆる黒色化現象を生じている。

【0004】このため、使用条件を検知して必要な時だけ通電することにより耐久寿命を維持することが行なわれているが、検知手段および通電制御手段が別途必要となって装置が複雑化する他、検知手段等の故障による新たな寿命低下原因を生じ根本的な解決策とはなり得ない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明では、別途手段の付与を必要とせず、セラミックヒータ自体の改良によってヒータ寿命を長期化できるセラミックヒータを提供することを目的とした。

【0006】本発明者は、こうした見地に立って先ず高温下で使用されるときセラミックヒータ劣化要因を分析し、従来セラミックヒータの断線現象のメカニズムを考察した。その結果は、既に特開平1-225087にも開示されている如く以下のとおりである。

【0007】先ず、従来セラミックヒータの断線発生後の状態についてのEPMA(元素分析)の結果を模式的

に図4(A)、(B)に示す。又、セラミックヒータを1000℃の大気雰囲気中におき、直流17Vで連続印加することにより通電し、発熱体の抵抗値の変化を調べた結果を図5に示す。これらの結果から次の現象①、②および③が認められた。

① 発熱体の陰極に近い発熱部、即ち陰極側第1パターン(PN1)の部分が局部的に白色(アルミナの通常色)から黒色に変化していること。

② 発熱体の陽極に近い発熱部、即ち陽極側第1パターン(PP1)の部分が局部的にクラックを生じていること。

③ 発熱体の陽極側第1パターン(PP1)部の抵抗が陽極側第2、第3パターン部に比して著しく増大していること。

【0008】上記現象を解明するための理論的考察は次のとおりである。セラミックヒータを構成するアルミナ基材は主成分としてのアルミナの他、焼結促進成分として種々の金属酸化物が含有されて焼結され、これら金属酸化物は焼結体においてはアルミナ粒界のガラス相として存在する。こうしたセラミックヒータを高温下にて直流通電させるとガラス相中に存在するマグネシウム(Mg)、カルシウム(Ca)原子が陽イオンとなって陰極側に移動する一方、該成分の近傍に存在する酸素(O)原子が電気的中性を維持するため酸素イオンとなり陽極側に移動する。そのため、マグネシウム、カルシウム成分が単体又は酸化物等として陰極端子付近に堆積し、その部位の黒色化をもたらす。即ち直流印加によりアルミナ粒界のガラス相中のフラックス成分が電気分解を受けるものと考えられる〔現象①〕。又、陽極側に移動した

酸素イオンにより発熱体材料、例えばタングステンが酸化され、その部位の抵抗値を増大させる〔現象②〕。

又、この酸化反応によって発熱体は体積膨脹を起こし、発熱体に断線を生ずると共に、保護層に応力が加わり、クラックを生ずる〔現象③〕。なお、酸化した発熱体材料はその一部が拡散により保護層、更には外界へ移動し、この意味でも発熱体の抵抗値を増大させる〔現象③〕。その後、こうしたセラミックヒータが高温に晒され続けると、保護層のクラックから侵入した外気酸素により、爆発的に発熱体材料が酸化され、より一層の体積膨脹を起こし、保護層の剥離、崩壊に至る。

【0009】即ち、発熱体の断線メカニズムの要点は、酸素イオンの高電位側への移動により発熱体材料、例えばタングステン(W)が酸化されることにあると考えられるに至った。

【0010】

【課題を解決するための手段】即ち、本発明者等は上記ヒータ断線のメカニズムの考察結果に基づき、発熱体材料、例えばタングステンの酸化を効果的に抑制するべく高融点金属でしかも耐酸化性に優れたレニウムを発熱体に添加することを着想した。なお、タングステンへのレ

ニウムの添加は、先に特公昭63-35895において、セラミックグローブラグ内部の高融点金属の発熱線にレニウムを5〜30重量%添加することにより、発熱線の比抵抗を増加方向に調整してグローブラグの発熱効率を向上させる技術が開示されているが、本発明者等は、レニウムの優れた耐酸化性に着目し、アルミナを主成分とするセラミックヒータの寿命向上を果たすべく研究を重ね、レニウムの添加量が10重量%以上のとき、上記セラミックヒータの寿命が著しく向上され、しかも耐熱衝撃についても満足されることを見出した。

【0011】即ち本発明は、アルミナを主成分とするセラミック焼結体中に、高融点金属の発熱パターンを埋設したセラミックヒータにおいて、発熱体パターンが10重量%以上のレニウムを含有することを特徴とするセラミックヒータである。

【0012】本発明はその特徴を備える限りにおいて、ヒータ要素の外に他の要素例えばセンサ素子要素を併設させてもよい。

【0013】主成分としてのアルミナは、平均結晶粒径10 $\mu$ m以下、相対理論密度94%以上であることが熱伝導特性に優れた高温高強度材料とするために好ましい。

【0014】本発明のセラミックヒータにおいて好ましく用いることができる基材は、その形状としては被加熱体例えばセンサの状況に応じて棒状、板状、管状等種々のものが採用でき、その材質としてはアルミナの他、ムライト、スピネル等のアルミナ類似セラミック等の高温高強度セラミックが使用できる。また、基材を用いたときに好ましく用いることができるアルミナを主成分とするセラミックのグリーンシートは、パターンを包含する

ように配置・積層され、基材とパターンとの接合性を向上させ、また高温環境下において高融点金属のパターンを保護する。

【0015】発熱体パターンは、本発明に従ってレニウム(Re)を10重量%以上を含有し残部が実質的にタングステン(W)やモリブデン(Mo)等の高融点金属からなる高融点金属材料、または実質的にレニウムからなる高融点金属材料で構成する。なお、抵抗特性に悪影響を与えない限りにおいて若干酸化物等を存在させてもよい。ここで発熱体パターンは、高抵抗性の発熱部と、電源との接続に供されかつ多くの場合発熱部よりも巾広に形成されて比較的低抵抗性とされる接続部とからなり、その発熱部はセンサ等の被加熱体の状況に応じて所定の大きさ、形状に形成されるが、その発熱部と接続部との区別はここでは厳密ではない。なお、本発明において、発熱体パターンのうちの端末側の温度が比較的低くかつ安定に保たれる部分の高融点金属材料を発熱体パターンの発熱部の高融点金属材料とは異なる材料、例えばレニウムを含有しないタングステン等の高融点金属材料で置き換えて形成しても差し支えない。

【0016】製法について例示すれば、次の通りである。原料として主成分アルミナからなる粉末を湿式混合したものを用意する。緻密な高温高強度体とするために粉末としては純度90%以上の高純度粉末を用い、その粒径は2 $\mu$ m以下にする。なお、焼結促進成分、即ちシリカ(SiO<sub>2</sub>)、マグネシア(MgO)、カルシア(CaO)、ベリリア(B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)等は焼成過程において酸化物、ひいては所定の網目構造となりうるもの、例えば水酸化物、塩(例えば炭酸塩等)として配合してもよい。

【0017】配合粉末の成形は加圧成形(例えば静水圧成形、ドクターブレード成形)、押出成形など種々の方法で行いうる。成形にあたり、所定の溶剤および結合剤等を適時配合する。

【0018】発熱体パターンの形成はメッキ、気相析出法、例えばスパッタリング、蒸着など種々の手段が採れるが、特に、金属ペーストを第1のグリーンシート上に例えばスクリーン印刷によって所定形状の厚膜パターンに印刷形成し、このグリーンシートのパターン印刷面側に第2のグリーンシートを重ねて圧着して発熱体パターンを被覆する。基体を用いる場合は上記のパターン被覆・積層体を以て基材材料との接合に供するようにするとよい。パターンを直接基材に接合するようにすると相互密着性が不十分となり、気孔発生に基づく発熱体成分の酸化原因(断線原因)を招くおそれがあるからである。

【0019】焼結は、基材および各層の相互密着性を高めるため同時焼成することが好ましい。焼結方法としては型加圧(HP、HIP)焼結、雰囲気加圧焼結、反応焼結等種々のものを採用でき、その焼結温度は1450〜1600℃の範囲から選択するとよい。雰囲気は不活性ガス(例えばAr、N<sub>2</sub>)、酸化性雰囲気(例えば大気)、還元雰囲気(例えばH<sub>2</sub>)のいずれであってもよい。

【0020】こうして得られたセラミックヒータは、その発熱体パターンの接続部の露出する末端の近傍をメタライズ処理して端末部を形成し、電源からのリード線を例えばロー付けで接続できるようにする。

【0021】本発明のセラミックヒータは、特に高温下で長期間使用される内燃機関の空燃比制御用酸素センサを加熱するためのヒータとして好適である。この場合セラミックヒータは、棒状に形成して試験管型固体電解質酸素センサ素子の中空部内に挿入してもよいし、板状に形成して板状酸素センサ素子に付設してもよいし、又セラミックヒータの中、例えば基材とグリーンシートとの間にセンサ素子を組み込んで用いてもよいことは勿論である。

【0022】

【作用】セラミックヒータの発熱体パターンに添加されたレニウムは、上述の通りのメカニズムによる高融点金

属の酸化を顕著に抑制して高温に長期間曝されるセラミックヒータの寿命を顕著に高めるとともに、その熱膨張係数が、例えばタングステンを例にとると、

タングステン： $4.8 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$

レニウム： $7.2 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$

とタングステンに比べて大きく、基材であるアルミナの熱膨張係数： $7.8 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ に近いと、体積膨張差による応力の発生が少なく、クラックも発生しにくい。

【0023】

【実施例】以下、本発明の実施例を図1、図2および図3を参照して説明する。

(a) 原料粉末の混合

平均粒径 $1.5 \mu\text{m}$ 、純度99.9%のアルミナ粉末、焼結促進剤として平均粒径 $2 \mu\text{m}$ 、純度98%のシリカ粉末、平均粒径 $2 \mu\text{m}$ 、純度90%のマグネシア粉末、平均粒径 $2 \mu\text{m}$ 、純度93%のカルシア粉末を、97.2:2.5:0.1:0.1の割合で配合し、ボールミルで20~60時間湿式混合した後、脱水乾燥した。

【0024】(b) 基材の作成

前記(a)で得た配合粉末にメチルセルロース1%、マクセロン(商品名)15%、水10%を添加し、混練した。次に、押出成形法で円筒状に成形し、所定寸法に切断後、 $1200^{\circ}\text{C}$ で仮焼して外径約2.3mmの基材11を得た。

【0025】(c) 第1グリーンシート12、第2グリーンシート13、および発熱体パターン14の製作

前記(a)で得た配合粉末にポリビニルブチラール8%、DBP4%、メチルエチルケトン、トルエン70%を添加し、ボールミルで混合してスラリー状とした。減圧脱泡後、ドクターブレード法により、厚さ0.2~0.4mmの第1グリーンシート12を作った。次に、このシート12の表面にレニウムとタングステンを種々の割合で混合調整したペーストを、厚膜印刷法により $10 \sim 30 \mu\text{m}$ にスクリーン印刷して、所定形状の発熱体パターン14を形成した。更に、この印刷表面に第1グリーンシートと同様の方法にて成形してなる厚さ0.05mmの第2グリーンシート13を圧着した。なお、第1グリーンシート12の所定位置にはスルーホール121・121、端子接続部122・122及び端子部123・123を上記ペーストの充填ないし印刷により形成しておく。

【0026】(d) 基材11と、第1グリーンシート12、発熱体パターン14および第2グリーンシート13の積層体との一体化

前記(c)で得られた積層体の第2グリーンシート側表面に、前記(a)で得た配合粉末にポリビニルブチラール25%、DBP8%、ブチルカルビドール30%を添加してなるペーストを塗布した。次に、この塗布面を基材との接合に供するようにして、基材11の周囲にグリ

ーンシート等を巻き付け、加圧密着させた。次に、 $250^{\circ}\text{C}$ で樹脂抜きした後、水素炉雰囲気中にて $1500 \sim 1600^{\circ}\text{C}$ で焼成して、一体化焼結されたセラミックヒータ16を得た。

【0027】なお、このセラミックヒータ16の端子部123・123をNiメッキし、ロー材を用いてリード線引出用端子線15・15を接合した。

【0028】こうして製作したセラミックヒータ16を、パターン金属材料のレニウムの含有量(残部タングステン)をゼロ%から100%まで種々変更した9種類(内、2種類は比較例)を準備した。なおパターンの抵抗値は主として発熱体パターンの発熱部の線密度を調整することによりほぼ $3.5 \Omega (20^{\circ}\text{C})$ に調整した。これらのセラミックヒータを用いて2段階の高温耐久試験を実施した。第1の高温耐久試験としての主高温耐久試験は $850^{\circ}\text{C}$ の大気加熱雰囲気下で直流17Vの連続通電を1000時間まで行ないその間の発熱体パターン抵抗値の変化率〔(耐久中の抵抗値-初期抵抗値)/初期抵抗値〕を測定することにより実施した。その結果を図2に示す。図2から明らかな通り、レニウムを10重量%以上含有した実施例のセラミックヒータ(本発明の範囲内)は比較例(本発明の範囲外)のものに比べて抵抗値の経時変化が顕著に少ないことが認められる。

【0029】次ぎに第2の高温耐久試験としての参考的高温耐久試験は、大気加熱雰囲気の温度をより安全を見込んだ $1000^{\circ}\text{C}$ の高温として直流17Vの連続通電を350時間まで行い、主高温耐久試験の場合と同様な調査を行った結果を、図3に示す。図3から明らかな通り殊にレニウム30重量%越えとすることにより $1000^{\circ}\text{C}$ の高温雰囲気下においてもなお発熱体パターンの抵抗値がよく安定していることが認められる。

【0030】

【効果】以上の如く本発明のセラミックヒータは、特に高温下に長期間曝されても抵抗値変化が少なく安定な加熱特性を維持できて耐久性に優れ、急激な温度変化に曝されても発熱体パターンを含むパターンとセラミックとの熱膨張差に起因するセラミックのクラック発生の恐れが少く、熱衝撃性にも優れ、また発熱体パターンの比抵抗が大となるのでヒータを小型化できると言う顕著な効果を奏するものである。殊に酸素センサ加熱用ヒータ等の小型化と耐久安定性が要求されるセラミックヒータとして有用なものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明の実施例であるセラミックヒータの製造過程の説明に供する斜視図である。

【図2】この発明の実施例であるセラミックヒータの第1の高温耐久試験(主高温耐久試験)の結果を、比較例の結果とともに示す図である。

【図3】この発明の実施例であるセラミックヒータの第2の高温耐久試験(参考的高温耐久試験)の結果を、比

較例の結果とともに示す図である。

【図4】従来のセラミックヒータでの発熱体断線現象発生後の状態を示す図である。

【図5】従来のセラミックヒータでの発熱体断線現象発生に至る間の、発熱体パターンの抵抗値の変化状況を示\*

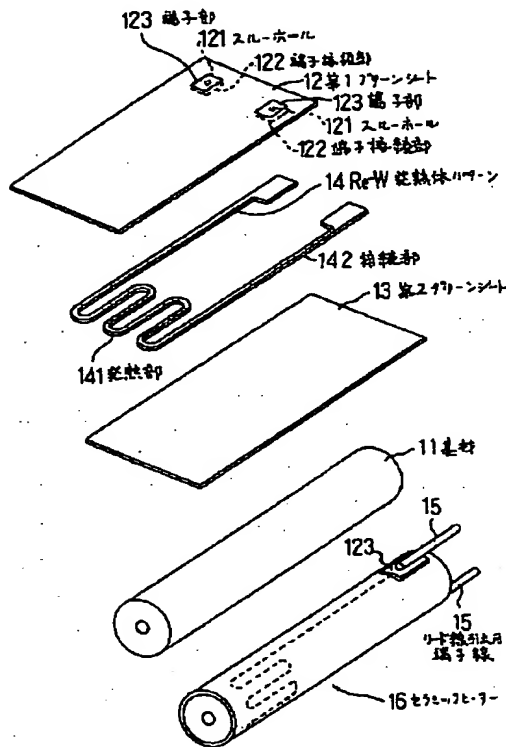
\*す図である。

【符号の説明】

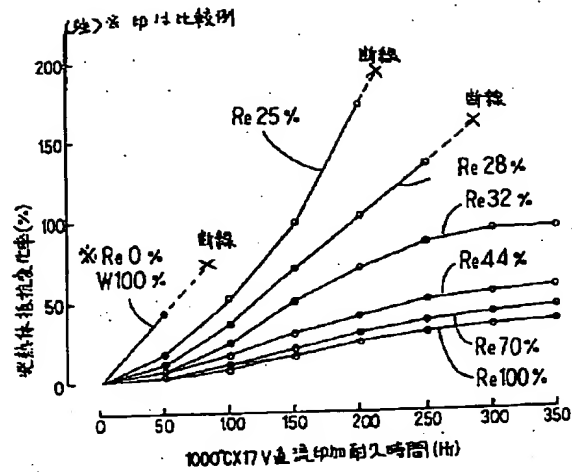
14 発熱体パターン

16 セラミックヒター

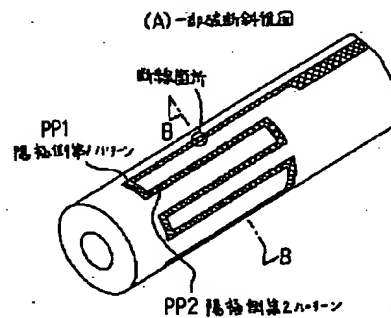
【図1】



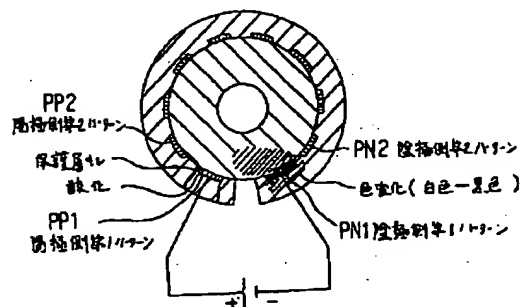
【図3】



【図4】

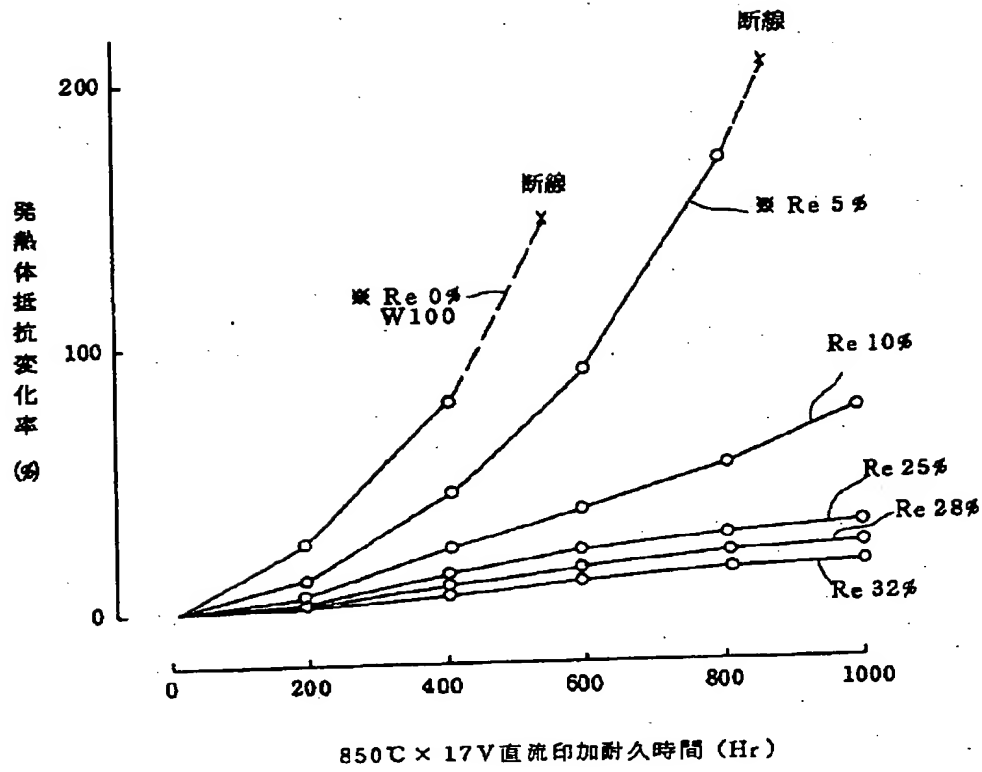


(B) 断面図 (A) の B-B 断面



【図2】

(注) ※印は比較例



【図5】

